

La Costituzione
DEI
DIAZOAMMIDOCOMPOSTI MISTI

Dissertazione Inaugurale

presentata da

ETTORE MOLINARI

di **Cremona** (Italia)

all'Alta Facoltà Filosofica dell'Università

di **Basilea** (Svizzera)

per ottenere il Dottorato in chimica

MILANO
Tipografia F. Fantuzzi
VIA VIGEVANO, 3
1889.

La Costituzione

DEI

DIAZOAMMIDOCOMPOSTI MISTI

Dissertazione Inaugurale

presentata da

ETTORE MOLINARI

di Cremona (Italia)

all'Alta Facoltà Filosofica dell'Università

di **Basilea** (Svizzera)

per ottenere il Dottorato in chimica

MILANO

Tipografia F. Fantuzzi

VIA VIGEVANO, 3

1889.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0150

Al suo Stimatissimo Maestro

Prof. Dr. E. Goldschmidt

in segno di riconoscenza

L' AUTORE dedica.

Il presente lavoro venne eseguito dall'Aprile 1888 alla fine di Luglio 1888, nel Laboratorio di chimica analitica del Politecnico federale di Zurigo.

Al mio stimatissimo Maestro il

Prof. Dr. E. Goldschmidt

debbo manifestare i miei più sentiti ringraziamenti, per l'aiuto continuo di cui ebbe ad onorarmi durante queste ricerche.

Una pubblicazione di queste ricerche trovasi già nella *Berichte d. Deuts. Chem. Gesells.* Bd. XXI, 2557 e nella *Gazzetta Chimica italiana* t. XVIII, 1888.

La costituzione dei diazoammidocomposti.

Ai diazoammidocomposti vien assegnata la formola di Kekulé —H=N—NH— , essendo derivati di un corpo diazotico —N=N— e di un'ammide —NH_2 . Senonchè con questa formola non si poteva spiegare il fenomeno speciale scoperto da Griess (1), che cioè: tanto facendo agire p. es. il cloruro di diazobenzina $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=NCI}$ con toluidina, oppure il cloruro di diazotoluene con anilina, si ottiene sempre l'identico composto, invece di due isomeri. Questo fenomeno venne dapprima spiegato da Victor Meyer (2), che suppose un composto intermediario della formola p. e. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH—NCI—NH—C}_7\text{H}_7$, e poscia da Goldschmidt (3), il quale dimostrò che in tutte le reazioni dei diazoammidocomposti, in cui non viene esclusa la presenza di acqua, alcole, acidi e combinazioni analoghe, è possibile una trasformazione molecolare, che si spiega facilmente, se si suppongono gli elementi dell'acqua uniti al gruppo diazotico.

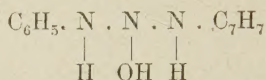
Allora diviene evidente come p. es. la diazobenzol-p-toluidina $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{.NH.C}_7\text{H}_7$ ora abbia questa formola ed ora quella dell'isomero: $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{.NHC}_6\text{H}_5$.

(1) Berichte der Deuts. Chem. Gesells. 1874, VII, 1618.

(2) Berichte der Deuts. Chem. Gesells. 1874, XIV, 2447.

(3) Berichte der Deuts. Chem. Gesells. 1874, XXI, 1019.

Se questo composto viene scaldato con un acido si forma, come è noto: fenol, p-cresol, anilina, p- toluldina. Ciò si spiega, se coll'azione degli acidi, si forma un prodotto di addizione,

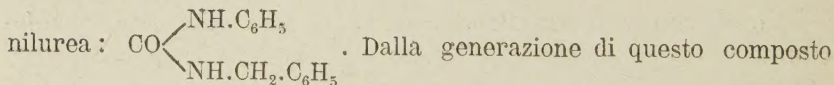
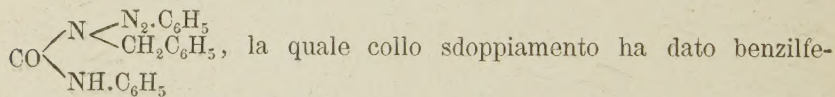


il quale può dare i suddetti quattro prodotti di sdoppiamento.

Volendo quindi determinare la costituzione dei diazoammido-composti, cioè constatare a quale radicale è unito il gruppo imide ed a quale il gruppo diazotico, allora è necessario impiegare un metodo in cui sia esclusa la presenza di acqua, alcole, acidi, ecc.

Le mie ricerche divenivano ancor più importanti, dopo i risultati contraddittorii ottenuti ultimamente da Nöltinge e Rinder (1), da Meldola, e da Heumann ed Oekonomides, riguardo alla costituzione dei diazoammidocomposti misti. Era anche necessario studiare un numero considerevole di casi per poterne dedurre una regola sicura.

Pochi mesi fa venne pubblicato un processo da Goldschmidt e J. Holm (2), per la determinazione della costituzione dei diazoammidocomposti misti, il quale consiste in ciò: che il diazoammido-compuesto mediante isocianato di fenile vien trasformato in una diazourea, la quale poi scaldata con acidi viene sdoppiata. Con ciò ne risulta una urea bisostituita, nella quale uno degli atomi d'azoto è unito al gruppo fenile derivante dall'isocianato, mentre il secondo atomo d'azoto è unito a quel radicale che originariamente era nel residuo imide del diazoammidocomposto. Così si ottenne dalla diazobenzolbenzilammina una diazourea della formola:



di sdoppiamento si dedusse la suddetta formola della diazourea, e si concluse inoltre che il composto primitivo, cioè il prodotto di condensazione del cloruro di diazobenzina con benzilammina, è veramente diazobenzolbenzilammina $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Questo metodo

(1) Berichte der Deuts. Chem. Gesells. 1874, XX, 3004.

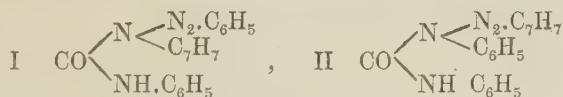
(2) Berichte der Deuts. Chem. Gesells. XXI, 1016.

di determinazione della costituzione venne impiegato da Goldschmidt e Holm solo per i diazoammidocomposti derivati dalla benzilammina. Sembrò interessante l'indagare come sono costituiti i diazoammidocomposti ordinari, che contengono radicali puramente aromatici. I metodi ordinari, che venivano impiegati a tale scopo, si dimostrarono insufficienti nel maggior numero dei casi, giacchè davano risultati contraddittorii.

In quei metodi non venne esclusa l'acqua e gli agenti che reagiscono analogamente ad essa, e perciò la possibilità di trasformazioni molecolari, come venne esposto nella suaccennata pubblicazione.

Dapprima Holm ha intrapreso alcune ricerche col diazoammidobenzoltoluene preparato dalla p-toluidina e cloruro di diazobenzina. Questo corpo, sciolto in ligroina venne scaldato colla equivalente quantità di *carbanile* (isocianato di fenile), e allora si separò un corpo giallo apparentemente amorfo, che secondo i risultati dell'analisi era una diazourea non perfettamente pura: $C_{20}H_{18}N_4O$.

La costituzione del corpo dipendeva da ciò: se il diazoammidobenzoltoluene è diazobenzol-p-toluidina, oppure p-diazotoluena-anilina. Perciò per la diazourea erano possibili le due formole seguenti:



Quale delle due formole fosse la giusta, dovea decidersi mediante lo sdoppiamento. Scaldando la diazourea con un acido, per mezzo di un refrigerante a ricaduta, si formarono, unitamente ad azoto, da una parte fenoli, che dopo finita la decomposizione vennero distillati con vapor d'acqua, d'altra parte basi, le quali rimasero sciolte nel liquido acido; inoltre in questo liquido eravi un corpo solido, evidentemente l'urea cercata. I fenoli non erano altro che una mescolanza di p-cresol e fenol, le basi erano anilina e p-toluidina. Il corpo solido si dimostrò, mediante il punto di fusione e l'analisi, non esser altro che una mescolanza di molta tolilfenilurea e poca difenilurea. La presenza di due fenoli e due basi non poteva sorprendere, perchè già nelle ricerche della serie della benzilammina risultò, che scaldando le diazouree con un'acido, solo in parte vengono sdoppiate nel modo dei diazocomposti, mentre ha luogo contemporaneamente una reazione secondaria, in cui si forma anilina ed acido carbonico, e il diazoammidocomposto viene rigenerato. Questo si sdoppia mediante l'acido, secondo due direzioni.

Nel caso studiato da Holm era possibile la rigenerazione intermedia del diazoammidobenzoltoluene, il quale notoriamente mediante acidi, si scompone in anilina, toluidina, fenol e cresol. Completamente incomprensibile rimase però la formazione di due uree. Poichè, se la formula I delle diazouree è giusta, come prodotto di sdoppiamento può solo risultare p- tolilfenilurea; se fosse giusta la formola II, allora non può risultare che difenilurea. La presenza però di due uree sembrava confermasse, che la diazourea risultante dal diazoammidobenzoltoluene con carbanile, fosse una mescolanza di due isomeri. Inoltre, non essendo possibile, mediante l'azione dell'isocianato di fenile sui diazoammidocomposti, una trasformazione melocolare, bisognava ammettere che il diazoammidobenzoltoluene si comportasse contemporaneamente come diazobenzoltoluidina $C_6H_5N_2.NH\ C_7H_7$ e come diazotoluenanilina $C_7H_7N_2.NH.C_6H_5$.

Laar (1) si è già pronunciato per questa idea ed ha iscritto i diazoammidocomposti fra le combinazioni « tautomere ».

Subito dopo che Holm ebbe ottenuto i suddetti risultati, io feci un'osservazione, la quale sembrò spiegasse l'incomprensibile formazione delle due uree. Infatti osservai che nello sdoppiamento delle diazouree si sviluppa sempre, più o meno fortemente, l'odore caratteristico dell'isocianato di fenile. Se dunque questo corpo si formava nella decomposizione, scaldando con refrigerante a ricadere, esso si ricondensava nel refrigerante stesso e a contatto del vapor d'acqua generava la difenilurea. Se allora la diazourea, derivante dal diazoammidobenzoltoluene, avesse la formola I, il prodotto di decomposizione, p-tolilfenilurea, è naturalmente mescolato alla difenilurea, proveniente dal *carbanile* che si sviluppa.

Se si vuol intraprendere a dimostrare la costituzione di un diazoammidocomposto misto col metodo dell'isocianato di fenile, bisogna tener conto dello sviluppo di carbanile ed evitare la sua trasformazione in difenilurea.

Per spiegarmi chiaramente tutte le fasi che avvengono nello sdoppiamento delle diazouree, ho cominciato dapprima le mie ricerche sulle diazouree derivanti dai *diazoammidocomposti simmetrici*. Poi ho preparato le diazouree, provenienti dall'isocianato di fenile coi *diazoammidocomposti misti*, ed ho determinato la loro costituzione mediante sdoppiamento.

(1) Berichte der Deuts. Chem. Gesells. XIX, p. 736.

A) Diazoamidocomposti simmetrici.

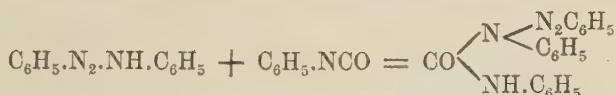
Diazoamidobenzina e isocianato di fenile.

Ugual numero di molecole di diazoamidobenzina ed isocianato di fenile vennero sciolte insieme in ligroina e poi leggermente scaldate. Col raffreddamento si depositò un precipitato cristallino quasi bianco. Venne purificato scaldandolo con ligroina ed etere, e il suo punto di fusione è 125°. Secondo l'analisi, il corpo ha la formula $C_{16}H_{16}N_4O$.

Gr. 0,1365 di sostanza diedero 22 cc. di azoto umido a 19° e 727 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	17,69	17,72 %

Dal modo di sua formazione, sarebbe *diazobenzoldifenilurea* :



È sorprendente, che questa diazourea, come tutte le altre descritte in seguito, sia molto più decomponibile che i corpi analoghi della serie della benzilammina preparati da Goldschmidt e Holm. Mentre questi si sciolgono in alcole, anche a caldo, senza alcuna alterazione, e si decompongono solo, facendo bollire con acidi abbastanza concentrati, al contrario le diazouree puramente aromatiche scaldandole con alcole, oppure con acidi anche molto diluiti si decompongono celeremente sviluppando azoto. Scaldando le diazouree, fondono tutto ad un tratto con grande sviluppo di gas.

Lo sdoppiamento venne eseguito con acido solforico molto diluito (10 %), mediante distillazione con una corrente di vapor d'acqua attraverso la mescolanza. I prodotti che distillarono con vapor d'acqua, vennero raccolti in un recipiente. Trattando in questo modo la diazobenzoldifenilurea (2 gr.), dappprincipio si osservò un forte sviluppo di gas. Il vapor d'acqua condensato, dappprincipio aveva un odore di *carbanile* molto intenso, poi si sentiva solo l'odore di fenol. Nel distillato si depositarono quasi subito dei piccoli cristalli. Nel liquido che non distillò, ora colorato in rosso, eravi in sospensione un corpo bruno, il quale venne filtrato, lavato, asciugato e pesato (gr. 1,3). Il punto di fusione era di 232° quindi non

potea essere che *difenilurea*. Infatti anche l'analisi (determinazione dell'azoto) diede i seguenti risultati:

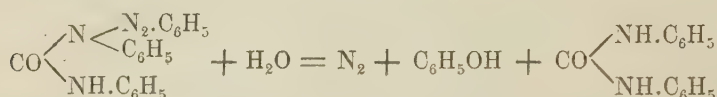
Gr. 0,1095 produssero 13,4 cc. di azoto umido a 18° e 719 mm. di pressione:

calcolato per $C_{13}H_{12}N_2O$	trovato
N 13,21 %	13,35 %

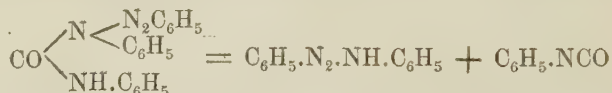
Il filtrato conteneva un po' d'*anilina* che riscontrammo colla reazione dell'ipoclorito di calcio e col punto di fusione del relativo composto acetilico. La piccola quantità di cristallini che si trovavano nel liquido distillato vennero filtrati e diedero un punto di fusione di 230°, quindi era *difenilurea*, formatasi dal carbanile che si condensò coll'acqua.

Nel liquido filtrato eravi molto *fenolo* che constatammo formando il tribromofenol.

La formazione di questi corpi si può spiegare nel modo seguente: la maggior parte della diazourea ha subito uno sdoppiamento così:



Questo modo di sdoppiamento l'ho definito *diazosdoppiamento* per distinguerlo dall'altro che avviene in proporzioni molto minori e che chiamai *cianatsdoppiamento*; cioè con rigenerazione della diazoamidobenzina si forma isocianato di fenile, analogamente come il solfocarbanilide dà il solfocarbanile:



La diazoamidobenzina si scompone subito in azoto, anilina e fenol. L'isocianato di fenile vien trasportato in parte col vapor d'acqua nel distillato formando la *difenilurea*, un'altra parte si scompone, coll'acido bollente, in acido carbonico ed anilina.

Diazoamidobenzina e isocianato di p-tolile.

La diazoamidobenzina agisce anche coll'isocianato di p-tolile formando una diazourea. Le condizioni, per la preparazione e purificazione di questo nuovo corpo, sono le stesse come per la diazobenzoldifenilurea. Il nuovo corpo è composto di fini cristalli

microscopici che fondono a 134°. Dal modo di formazione sarebbe

una *diazobenzolfenil-p-tolilurea*, $\text{CO} \begin{cases} \text{N} \begin{cases} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{p.} \end{cases}$, infatti dall'ana-

lisi: gr. 0,1048 di sostanza diedero 16,4 cc. di azoto umido a 18° e 725 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$
N	17,20 %	16,97 %

Lo sdoppiamento venne eseguito nello stesso modo come pel corpo precedente, anche qui si constatò un forte odore di carbanile. Nel matraccio rimase un corpo che filtrato e fatto cristallizzare in alcole diluito, fondeva a 211°, quindi era *p-tolilfenilurea*. L'analisi confermò la formola $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$:

gr. 0,152 di sostanza diedero 17 cc. di azoto umido a 20° e a 722 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	12,18 %	12,39 %

Nel liquido filtrato dalla tolilfenilurea venne costatata la presenza di *anilina* e di *p-toluidina*. Nel liquido distillato eravi una piccola quantità di un corpo solido che fondeva a 245° era certamente *p-ditolilurea*, inoltre eravi anche *fenol*. La *p-tolilfenilurea* deve la sua formazione al diazosdoppiamento della diazobenzolfenil-*p-tolilurea*; mentre la *p-ditolilurea* è dovuta al cianatsdoppiamento che produsse prima l'isocianato di *p-tolile* e questo diede l'urea. La *p-toluidina* deriva da quella parte di isocianato di *p-tolile* che non distillò con vapor d'acqua.

p-Diazoammidotoluene e isocianato di fenile.

Facendo la reazione nel modo ordinario si ottengono dei fini cristalli bianchi aghiformi che fondono a 116°. Dal modo di for-

mazione è una *p-diazotoluen-p-tolilfenilurea* $\text{CO} \begin{cases} \text{N} \begin{cases} \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{cases} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$.

Così l'analisi di gr. 0,121 di sostanza diede 18,6 cc di azoto umido a 20° e 714 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$
N	16,48 %	16,23 %

Nello sdoppiamento restò nel matraccio *p-tolilfenilurea* che fuse a 211° e venne identificata dall'analisi:

gr. 0,122 diedero 15,7 cc. di azoto umido a 17° e 717 mm. di pressione:

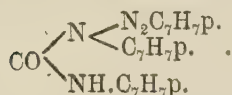
	trovato	calcolato come $C_{14}H_{14}N_2O$
N	12,28 %	12,39 %

Inoltre venne constatata la presenza di *anilina* e *p-toluidina*. Nel distillato si depositò *difenilurea*, ed eravi anche molto *p-cresol* sciolto.

La difenilurea e l'anilina sono a considerarsi come prodotti di decomposizione dell'isocianato di fenile formatosi nel cianatsdoppiamento.

p-Diazoammidotoluene e isocianato di p-tolile.

Il prodotto che si forma è costituito da bianchi cristalli aghi-formi che fondono a 140°. Il corpo è *p-diazotoluen-p-ditolilurea*



Analisi: gr. 0,1152 diedero 16,6 cc. di azoto umido a 17° e 716 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{22}H_{22}N_4O$
N	15,73 %	15,64 %

Collo sdoppiamento rimase nel matraccio *p-ditolilurea* che dopo fatta cristallizzare fondeva a 261°. L'analisi diede infatti:

gr. 0,158 di sostanza diedero 16,6 cc. di azoto umido a 22° e 727 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{15}H_{16}N_2O$
N	11,36 %	11,67 %

Inoltre si constatò la *p-toluidina*, e nel distillato la *p-ditolilurea* o *p-cresol*.

Dallo studio dei diazoammidocomposti simmetrici, risulta che le diazoree, derivanti da essi mediante l'azione dell'isocianato di fenile e di p-tolile, scaldate con un acido si scompongono sempre in due modi. Da una parte ha luogo il diazosdoppiamento, dall'altra il cianatsdoppiamento. Dopo aver ottenuto simili risultati, non mi restava che d'impiegare questo metodo, dell'isocianato di fenile, per la determinazione della costituzione dei diazoammidocomposti misti puramente aromatici, e queste ricerche formano la seconda parte del mio lavoro.

B) Diazoammidocomposti misti.

1. Diazoamidobenzoltoluene.

Questo corpo è conosciuto da lungo tempo e si forma facendo agire il cloruro di diazobenzina con p- toluidina, oppure il cloruro di p-diazotoluene con anilina. La costituzione però non è ancor ben chiarita, giacchè anche ultimamente nelle ricerche di Nölting e Binder (1), ora si comporta come diazobenzol-p-toluidina, ora come p-diazotoluenanilina, ed ora anche come una mescolanza dei due isomeri. Per determinare la costituzione, preparai il corpo secondo le prescrizioni di Nölting e Binder, facendo agire 1 molecola di cloruro di diazobenzina con 1 molecola di p- toluidina (sospesa in una soluzione di acetato di sodio); ed anche nell'altro modo con 1 molecola di cloruro di p-diazotoluene ed 1 molecola di anilina. I preparati ottenuti nei due modi suddetti, vennero purificati facendoli cristallizzare con ligroina.

Diazoamidobenzoltoluene e isocianato di fenile.

Il diazoamidocomposto (ottenuto dal cloruro di diazobenzina e p-toluidina) venne sciolto in etere (assoluto) e scaldato colla corrispondente quantità di isocianato di fenile. La soluzione che dapprincipio era limpida, cominciò tosto a depositare molti cristallini bianchi. Dopo filtrati e purificati scaldandoli con etere, fondevano a 126°. Questo corpo osservato al microscopio era omogeneo. Dall'analisi risultò che era un prodotto di addizione di egual numero di molecole di diazoamidobenzoltoluene e isocianato di fenile. Infatti:

gr. 0,1582 di sostanza diedero 25,5 cc. di azoto umido a 21° e 715 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{20}H_{13}N_4$
N	17,16 %	16,97 %

Siccome il prodotto di questa reazione era indubitatamente omogeneo, così era già escluso che il diazoamidobenzoltoluene, da cui derivò, fosse una mescolanza di due isomeri o che reagisse come tale quando la presenza d'acqua fosse esclusa. Allora mi restava a decidere quale delle due formole $C_6H_5.N_2$ $NH.C_7H_7$ oppure $C_7H_7.N_2.NHC_6H_5$, corrisponde al diazoamidocomposto. A seconda

(1) Berichte der Deuts. Chem. Gesells. XX, 3004.

che è giusta l'una o l'altra, alla diazourea che fonde a 126° corrisponde la formula:



Lo sdoppiamento con acido solforico, nel modo ordinario, doveva decidere. Nel primo caso dovrebbe formarsi *p*-tolilfenilurea come prodotto di sdoppiamento, nel secondo caso difenilurea.

Lo sdoppiamento della diazourea avvenne come pei diazoammidocomposti simmetrici. Vi fu forte sviluppo di gas e col vapor d'acqua distillò anche un po' d'isocianato di fenile che si trasformò subito in difenilurea, e molto fenol. L'urea rimasta nel matraccio essendo molto colorata, la si purificò sciogliendola in alcole e facendola bollire con cloruro di stagno ed acido cloridrico.

Siccome in tutti i tentativi di determinazione della costituzione del diazoammidobenzoltoluene, si ebbero sempre i risultati più disparati, così era importante nel mio caso di fare una determinazione minuziosa ed esatta dei prodotti di sdoppiamento.

La suddetta soluzione alcoolica, scolorata, depositò, col raffreddamento una prima porzione di urea, poi concentrando il filtrato, si ottennero successivamente altre quattro cristallizzazioni coi seguenti punti di fusione:

Cristallizzazione	Punto di fusione
I	210°
II	210°
III	210-211°
IV	209°
V (molto colorata)	207°

Siccome il punto di fusione della *p*-tolilfenilurea è 211° e quello della difenilurea 235°, è evidente che nel mio caso si formò, come prodotto di sdoppiamento, soltanto *p*-tolilfenilurea.

Per maggior sicurezza venne analizzata la frazione I e III:

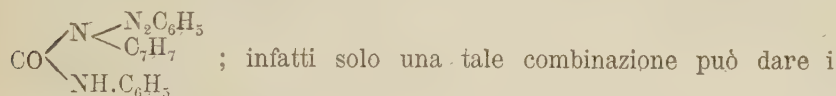
Frazione I: gr. 0,0902 diedero 10 cc. di azoto umido a 18° e 723 mm. di pressione.

Frazione III: gr. 0,1592 diedero 17,8 cc. di azoto umido a 18° e 723 mm. di pressione.

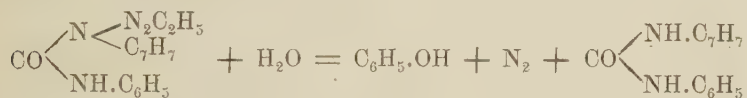
	trovato	calcolato come $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$
N (I) 12,24 %; III 12,27 %		12,39 %

La p-tolilfenilurea e la più gran parte di fenoli, sono i prodotti del diazosdoppiamento; mentre come prodotti del cianatsdoppiamento constatai *isocianato di fenile* in forma di fenilurea, inoltre una parte di *fenol*, il *cresol*, l'*anilina* e la *p-toluidina*.

Quindi si può concludere con sicurezza, che la diazourea che fonde a 126° è precisamente: *diazobenzol-p-tolilfenilurea*:



prodotti di sdoppiamento che ho riscontrato.



Dalla costituzione della diazourea risulta inoltre, che il corpo primitivo, il diazoamidobenzoltoluene, non è altro che *diazobenzol-p-toluidina* $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{.NH.C}_7\text{H}_7$.

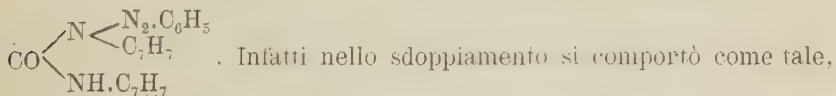
Il diazoamidobenzoltoluene, ottenuto dal cloruro di p-diazo-toluene con anilina, venne pure trattato con isocianato di fenile nelle stesse condizioni, e come era da prevedersi la diazourea che ne risultò, era identica alla diazobenzol-p-tolilfenilurea, ottenuta nel caso precedente.

Diazoamidobenzoltoluene e isocianato di p-tolile.

Per controllare i risultati ottenuti qui sopra, ho fatto agire lo stesso diazoamidocomposto con isocianato di p-tolile e tanto in soluzione eterea come in ligroina, risultò lo stesso corpo omogeneo; nel primo caso risultarono piccoli cristalli aghiformi aggruppati in mazzetti concentrici, nel secondo caso si ebbero dei piccoli prismi lucenti. Il punto di fusione fu 130° e l'analisi: gr. 0,1706 diedero 25,1 cc. di azoto libero a 17,5° e 717 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$
N	16,04 %	16,28 %

La combinazione, per analogia alla precedente, doveva essere:



e nel matraccio rimase *p-ditolilurea*. Venne purificata e scolorata

come nel caso precedente e si fecero tre cristallizzazioni. La prima fondeva a 260°, la seconda a 258° e la terza (molto colorata) a 245. La p-ditolilurea fonde, se pura, a 263°. La prima cristallizzazione venne analizzata:

gr. 0,1686 diedero 18,2 cc. di azoto umido a 18° e 721 mm. di pressione:

	calcolato come $C_{15}H_{16}N_2O$	trovato
N	11,67 %	11,74 %

Gli ulteriori prodotti di sdoppiamento erano: *anilina*, *p-toluidina*, e nel distillato: *fenol*, *p-cresol*, e *p-ditolilurea* derivante dall'isocianato di p-tolile che si sviluppò.

Quindi anche dalle ricerche con isocianato di p-tolile risulta chiaramente che il diazoamidobenzoltoluene ha la formola $C_6H_5N_2NH.C_7H_7$.

2. Diazoamidobenzol-β-naftalina.

Questo composto venne preparato secondo il metodo di Nölting e Binder, dal cloruro di β-diazonaftalina con anilina. Per determinarne la costituzione venne trattato con isocianato di fenile in soluzione eterea e poi scaldato. Tosto si separò subito una diazourea, che dopo lavata con etere, rappresentava una massa bianca di cristalli microscopici che fondevano a 123°. Dall'analisi risultò la formola $C_{23}H_{18}N_4O$. Infatti:

gr. 0,142 diedero 20,7 cc. di azoto libero a 20,5 e 714 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	15,60 %	15,30 %

Il diazoamidocomposto poteva avere la formola $C_6H_5.N_2.NH.C_{10}H_7$ oppure $C_{10}H_7.N.NH.C_6H_5$ e quindi la diazourea sarebbe stata:

diazobenzol-β-naftilfenilurea $CO \begin{cases} N < \begin{matrix} N_2.C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$, oppure β-diazonafta-

tindifenilurea $CO \begin{cases} N < \begin{matrix} N_2.C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$. Collo sdoppiamento la prima com-

binazione avrebbe dovuto dare β-naftilfenilurea $CO \begin{cases} NH.C_{10}H_7 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} \beta$, la seconda invece: difenilurea.

Facendo lo sdoppiamento con acidi, nel solito modo, vi fu sviluppo di carbanile, e nel liquido del matraccio rimase sospeso un corpo solido molto colorato in rosso. Venne sciolto in molto alcole a caldo e scolorato con cloruro di stagno; lo si precipitò di nuovo diluendo con molt'acqua e il corpo quasi bianco venne cristallizzato da una soluzione alcoolica. Si formano dei piccoli prismi lucenti col punto di fusione 220-221°; era il corpo nuovo: *naftilfenilurea*. Infatti:

gr. 0,2084 diedero 20,5 cc. di azoto umido a 17° e 723 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{17}H_{14}N_2O$
N	10,84 %	10,69 %

Per assicurarmi che questo corpo era veramente β -naftilfenilurea, lo preparai direttamente con β -naftilamina ed isocianato di fenile. Infatti corrispondeva in tutte le sue proprietà col prodotto di sdoppiamento; l'analisi poi mi rassicurò completamente. Infatti:

gr. 0,1232 diedero 12,5 cc. di azoto umido a 19,5° e 716 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{17}H_{14}N_2O$
N	10,94 %	10,69 %

La formazione di questo corpo nello sdoppiamento, non lascia alcun dubbio sulla costituzione della diazourea la cui formola sarebbe:

$CO \begin{cases} N < \begin{cases} N_2C_6H_5 \\ C_{10}H_7\beta \end{cases} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$, ed il diazoamidocomposto stesso, avrebbe

allora la formola $C_6H_5N_2.NH.C_{10}H_7\beta$ *diazobenzolnaftilamina*, e quindi è evidente che nella sua formazione con cloruro di β -diazonaftalina ed anilina, avvenne una trasformazione molecolare, come sovente succede nei diazoamidocomposti.

3. Diazoamidotoluen- β -naftalina.

Questo composto venne preparato facendo agire cloruro di β -diazonaftalina (1 molecola) con p-toluidina (1 molecola) sospesa in una soluzione di acetato di sodio. Il precipitato giallo venne purificato facendolo cristallizzare in una soluzione di benzina. Si formarono così dei cristalli gialli, aghiformi che fondevano a 131-132°.

Coll'analisi, la formola del corpo, risultò essere $C_{17}H_{15}N_3$:

gr. 0,128 diedero 19,2 cc. di azoto umido a 20° e 720 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	16,24 %	13,09 %

Per determinare se era *p*-diazotoluen- β -naftilamina $C_7H_7.N_2.NH.C_{10}H_7$, oppure β -diazonaftalin-*p*-toluidina: $C_{10}H_7.N_2.NH.C_7H_7$, lo si fece reagire con isocianato di fenile, come per gli altri composti, e si ottennero così piccoli cristalli aghiformi che fondevano a 110° . Era la nuova diazourea che coll'analisi diede la formola: $C_{24}H_{20}N_4O$:
gr. 0,1137 diedero 15,9 cc. di azoto umido a 22° e 719 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	14,96 %	14,74 %

Collo sdoppiamento risultò chiaro che il corpo era *p*-diazoto-

luen- β -naftilfenilurea: $CO \begin{matrix} \swarrow N \begin{matrix} \swarrow N_2.C_7H_7 \\ \searrow C_{10}H_7 \end{matrix} \beta \\ \searrow NH.C_6H_5 \end{matrix}$. Come prodotto di sdop-

piamento risultò di nuovo β -naftilfenilurea; infatti l'analisi diede la formola $C_{17}H_{14}N_2O$:

gr. 0,1092 diedero 11,3 cc. di azoto umido a $20,5^\circ$ e 717 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	11,12 %	10,69 %

4. *p*-bromodiazooamidobenzoltoluen.

Questo corpo si ottiene dal cloruro di diazo-*p*-bromobenzina (ottenuta dalla *p*-bromoanilina) (1 molecola) con *p*-toluidina sciolta in alcole (2 molecole), e precipitando con molt'acqua. Lo si purificò facendolo cristallizzare dalla benzina e si formarono piccoli aghetti gialli, lucenti che fondevano a 126° ; la composizione, secondo l'analisi, sarebbe $C_{13}H_{12}BrN_3$:

gr. 0,1234 diedero 17,1 cc. di azoto umido a 21° e 715 mm. di pressione:

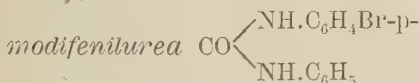
	trovato	calcolato
N	14,82 %	14,48 %

Le formule possibili per questo corpo sarebbero: $C_7H_7.N_2.NH.C_6H_4Br$, oppure $C_6H_4Br.N_2.NH.C_7H_7$. Facendo agire questo composto con isocianato di fenile risulta una diazourea formata da piccoli aghetti, bianchi, lucenti che fondono a 124° . L'analisi diede la formola $C_{20}H_{17}BrN_4O$:

gr. 0,1354 diedero 18 cc. di azoto umido a 23° e 715 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	14,04 %	13,69 %

Facendo lo sdoppiamento, restò nel matraccio un corpo, il quale fatto cristallizzare in alcole diede dei cristalli bianchi col punto di fusione di circa 245°: Dall'analisi risultò che era *p-bromodifenilurea*



gr. 0,1124 diedero gr. 0,0698 di bromuro d'argento.

gr. 0,1175 diedero 11,1 cc. di azoto umido a 24° e 719 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}$
Br	26,65 %	27,49 %
N	9,91 »	6,63 »

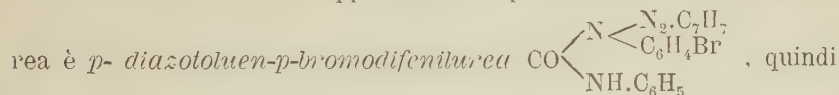
Concentrando l'acqua madre di questo corpo, si ottenne un'altra massa cristallina con un punto di fusione di circa 245°. Dall'analisi risultò ch'essa pure era *p-bromodifenilurea*.

gr. 0,2134 diedero 19,5 cc. di azoto umido a 23° e 723 mm. di pressione:

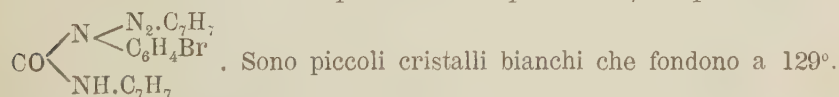
	trovato	calcolato
N	9,78 %	9,63 %

Per controllare i caratteri di questo nuovo corpo, l'ho preparato direttamente con *p-bromoanilina* ed isocianato di fenile ed infatti aveva identiche proprietà. Anche col corpo purissimo ottenuto in questo modo, il punto di fusione non fu ben decisivo. Gli altri prodotti di sdoppiamento erano *p-bromoanilina*, *anilina*, ed un po' di *p-toluidina*; nel distillato vi era poca *difenilurea*, ed una mescolanza di molto *p-cresol* e poco *p-bromofenol*.

Dai risultati dello sdoppiamento si può dedurre che la diazourea è *p-diazotoluen-p-bromodifenilurea*



il diazoammidocomposto sarebbe *p-diazotoluen-p-bromoanilina*: $\text{p.C}_7\text{H}_7.\text{N}_2.\text{NH.C}_6\text{H}_4\text{Brp}$. Questo corpo l'ho fatto agire anche con isocianato di tolile ed ottenni *p-diazotoluen-p-bromodifenil-p-tolilurea*:



Dall'analisi risulta:

gr. 0,1197 diedero 14,9 cc. di azoto umido a 23° e 715 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrN}_4\text{O}$
N	13,17 %	13,23 %

5. p-Diazoammidobromobenzina.

Da questo corpo, da lungo tempo conosciuto, si ottiene, con isocianato di fenile, una diazourea della formula $C_{19}H_{15}BrNO_4$, confermata dall'analisi:

gr. 0,1715 diedero gr. 0,0336 di bromuro d'argento.

gr. 0,1 diedero 12,8 cc. di azoto umido a 18° e 730 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
Br	20,74 %	20,25 %
N	14,18 »	14,18 »

Come si può dedurre dallo sdoppiamento, il corpo è *diazobenzol-p-bromodifenilurea*



Il prodotto di sdoppiamento è *p-bromodifenilurea*, confermata dal punto di fusione e dall'analisi:

gr. 0,154 diedero 13,9 cc. di azoto umido a 18° e 727 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	9,82	9,63

Con ciò è dimostrato, che la p-diazoammidobromobenzina è da ritenersi come *diazobenzol-p-bromanilina* $C_6H_5N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$.

Questo diazoammidocomposto reagì pure con isocianato di toluile, e si ottenne un corpo che fonde a 138° e che è *diazobenzol-p-bromofenil-p-tolilurea*



gr. 0,1018 diedero 12,9 cc. di azoto umido a 17° e 715 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{20}H_{17}BrN_4O$
N	13,81 %	13,69 %

6. Diazoammido-p-bromobenzol-β-naftalina.

Questo composto venne preparato con cloruro di azo-β-naftalina (1 molecola) e parabromanilina (1 molecola) sospesa in una soluzione di acetato di sodio. Il precipitato giallo si fece cristallizzare in benzina e formò piccoli prismi gialli col punto di fusione 164°.

Dall'analisi risultò la formola $C_{16}H_{12}BrN_3$:

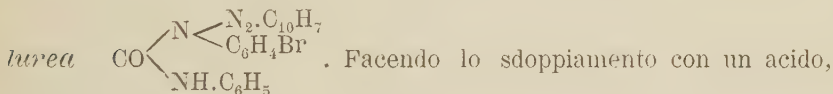
gr. 0,172 diedero 20,6 cc. di azoto umido a 20° e 719 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	12,94 %	12,88 %

La diazourea si ottenne con isocianato di fenile in soluzione eterea. Forma degli aghi bianchi che fondono a 139-140° e la composizione è $C_{23}H_{17}BrN_4O$. Infatti l'analisi diede:

	trovato	calcolato
N	12,98 %	12,58 %

Questo corpo sarebbe quindi: *diazo-β-naftalina-p-bromodifenilurea*



vi ha il solito sviluppo di carbanile, e distilla *p*-bromofenol. Nel matraccio, dopo il raffreddamento, si trovò un precipitato rosso misto a pagliette bianche lucenti. Si filtrò, si lavò e poi venne trattato con potassa caustica a freddo, con che vennero sciolte le pagliette bianche, che erano *β*-naftol.

Il corpo rosso venne sciolto in alcole e scolorato e purificato con cloruro di stagno: col raffreddamento si separarono dei cristalli che, dopo purificati ancora sciogliendoli in alcole, diedero un punto di fusione di 238-245°; erano *p*-bromodifenilurea. Infatti:

gr. 0,1424 diedero gr. 0,0914 di bromuro d'argento.

gr. 0,2058 diedero 18,4 cc. di azoto umido a 18° e 717 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $C_{13}H_{11}BrN_2O$
Br	27,31 %	27,49 %
N	9,73 »	9,64 »

Essendo così dimostrata la costituzione della diazourea, ne risulta per conseguenza anche quella del diazoamidocomposto colla formola $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br-p}$.

Sarebbe quindi *diazo-β-naftalina-p-bromoanilina*.

7. Diazoammido-p-nitrobenzina.

Questo corpo preparato secondo il metodo di Nölting e Binder, lo feci agire con isocianato di fenile, ma in soluzione di benzina. Dopo aver scaldato alquanto cominciò un forte sviluppo di gas. La

soluzione si colorò intensamente e si depositarono molti cristalli. Vennero filtrati, lavati con benzina e fatti cristallizzare di nuovo con alcole; si ottennero così dei cristalli giallognoli col punto di fusione 202°. Dall'analisi risultò la formola $C_{13}H_{11}N_3O_3$:

gr. 0,1504 diedero 23,1 cc. di azoto umido a 25° e 721 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	16,22 %	16,39 %
$\text{Il corpo non era che } p\text{-nitrodifenilurea } \text{CO} \begin{cases} \text{NH.C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2\text{p} \\ \text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{cases}$		

Siccome questo corpo era nuovo, per assicurarmi della sua costituzione, l'ho decomposto con soda caustica e risultò: acido carbonico, anilina, ammoniaca e p-nitrofenol.

Quella speciale formazione diretta di p-nitrodifenilurea è spiegabile così: diazoammidocomposto diede con isocianato di fenile una diazourea, la quale, alla temperatura della benzina bollente, si sdoppiò sviluppando azoto. Infatti anche nei seguenti nitrocomposti, osservai che scaldandoli con benzina, si decompongono in nitrouree e resine, sviluppando azoto.

Siccome nel caso presente ottenni p-nitrodifenilurea, allora la diazourea che si formò come prodotto intermediario, sarebbe: dia-

zobenzol-p-nitrodifenilurea $\text{CO} \begin{cases} \text{N} \begin{cases} \text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2\text{p} \end{cases} \\ \text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ e per conseguenza

la diazoammido-p-nitrobenzina avrebbe la formola $C_6H_5N_2.NH.C_6H_4NO_2p$, cioè diazobenzol-p-nitranilina.

Per poter ottenere la diazourea libera, feci la reazione del diazoammidocomposto con carbanile, in soluzione eterea (invece di benzina). Si formarono così molti cristalli bianchi con raggruppamenti concentrici, che fondono a 115°.

L'analisi mi assicurò essere diazobenzol-p-nitrodifenilurea:

gr. 0,1197 diedero 21,3 cc. di azoto umido a 22° e 721 mm. di pressione:

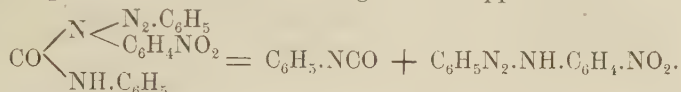
	trovato	calcolato come $C_{19}H_{15}N_5O_3$
N	19,09 %	19,39 %

Questo corpo si scioglie in benzina a caldo e si decompone sviluppando azoto e depositando p-nitrodifenilurea.

Ho provato a fare lo sdoppiamento con un acido:

La reazione è abbastanza energica, però si ottiene quasi esclusivamente il cianatsdoppiamento. Nel distillato si deposita una gran

quantità di *difenilurea* e nel matraccio resta una sostanza limpida e poca resina; contiene molta *p-nitranilina*. Perciò con gli acidi avviene quasi esclusivamente il seguente sdoppiamento:



Il diazoammidocomposto rigenerato si scompone subito in *p-nitranilina*, azoto e fenol; mentre l'isocianato dà la *difenilurea*. Da ciò è evidente che lo sdoppiamento per mezzo di acidi, per questi composti, non si può impiegare per la determinazione della costituzione; però in sua vece, serve benissimo l'impiego di benzina a caldo.

8. Diazoammido-m-nitrobenzina.

Per preparare questo composto ho fatto reagire egual numero di molecole di cloruro di diazo-m-nitrobenzina con anilina (sospesa in una soluzione di acetato di sodio). Il corpo giallo che si forma, fatto cristallizzare in etere dà dei prismi giallognoli appuntiti che fondono a 131°. L'analisi fece riconoscere questo corpo come diazoammido-m-nitrobenzina.

gr. 0,1447 diedero 32,3 cc. di azoto umido a 27° e 719 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$
N	23,25 %	23,14 %

La soluzione eterea di questo corpo trattata con isocianato di fenile a caldo, e diluita poscia con ligroina, depositò degli aghetti ramificati quasi bianchi col punto di fusione 104°. Dall'analisi risulta:

gr. 0,1164 diedero 22 cc. di azoto umido a 26° e 717 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_3$
N	19,74 %	19,39 %

Questa diazouréa, con acidi, viene sdoppiata solo nel senso del cianatsdoppiamento. Quindi per determinarne la costituzione l'ho scaldata con benzina. Vi fu sviluppo di azoto e di un po' di isocianato di fenile, mentre nel matraccio si depositò un corpo giallo in quantità considerevole. Venne poi filtrato e lavato con benzina, quindi analizzato, risultò essere nitrodifenilurea:

gr. 0,1124 diedero 16,6 cc. di azoto umido a 19° e 724 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$
N	16,15 %	16,39 %

Il corpo è evidentemente *m*-nitrodifenilurea. Il suo punto di fusione secondo Brückner (1) è di 187°, noi invece lo trovammo ripetutamente 197°.

Da tutto ciò risulta evidente che la diazourea è $\text{CO} \begin{cases} \text{N} \begin{cases} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \text{ m.} \end{cases} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$

cioè *diazobenzol-m-nitrodifenilurea*, e perciò il diazoammidocomposto sarebbe *diazobenzol-m-nitranilina* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{NO}_2 \text{ m.}$

9. Diazoammido-m-nitrobenzoltoluene.

Si ottiene dal cloruro di diazo-m-nitrobenzina (1 molecola) con p-toluidina (1 molecola) sospesa in una soluzione di acetato di sodio. Il Precipitato che dapprincipio era resinoso, dopo due ore si trasformò in una massa cristallina, che venne di nuovo fatta cristallizzare con benzina per purificarla. Si ottennero così degli aghetti lucenti di color aureo e che fondevano a 107°. L'analisi diede:

gr. 0,1316 diede 26,5 cc. di azoto umido a 16,5° e 720 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$
N	22,16 %	21,88 %

Facendo agire questo corpo, in soluzione etera, con isocianato di fenile, a caldo, e lasciando poi evaporare nel vuoto, si ottiene una diazourea della formola $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$ come risulta dall'analisi:

gr. 0,1514 diedero 25,7 cc. di azoto umido a 16,5° e 721 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	18,70 %	18,67 %

Il corpo è costituito da aghi bianchi che fondono a 96°. Anche questo composto non si può sdoppiare con acidi, quindi impiegai benzina a caldo. Dapprima tutto si sciolse, poi vi fu un forte sviluppo di gas, e si depositò una massa solida gialla, che venne poi purificata, lavandola con benzina a freddo. Dal punto di fusione 197°. e dall'analisi risultò essere *m*-nitrodifenilurea:

gr. 0,1404 diedero 21 cc. di azoto umido a 16° e 718 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3$
N	16,46 %	16,39 %

(1) Berichte der Deuts. Chem. Gesells. VII, 1226.

Da ciò si può dedurre che la diazourea era: $\text{CO} \begin{cases} \text{N} < \text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{p.} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2\text{m.} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$

cioè *p*-diazotoluen-*m*-nitrodifenilurea e per conseguenza il primitivo diazoamidocomposto sarebbe $\text{p} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ m. cioè *p*-diazotoluen-*m*-nitroanilina.

10. *p*-Nitro-*p*-bromodiazamidobenzina.

Questo corpo l'ho ottenuto facendo agire cloruro di diazo-*p*-nitrobenzina con *p*-bromoanilina sospesa in una soluzione di acetato di sodio. Il precipitato fatto cristallizzare con benzina diede delle pagliette rosso-arancio molto lucenti che fondevano a 184°. L'analisi diede:

gr. 0,1348 diede 22,5 cc. di azoto umido a 24,5° e 717 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_4\text{O}_2$
N	17,61 %	17,45 %

La corrispondente diazourea ottenuta in soluzione eterea con isocianato di fenile a caldo, è costituita da piccoli cristalli che fondono a 129° e dall'analisi risultò la formola $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{BrN}_5\text{O}_3$:

I. gr. 0,143 diedero 21 cc. di azoto umido a 19° e 722 mm. di pressione:

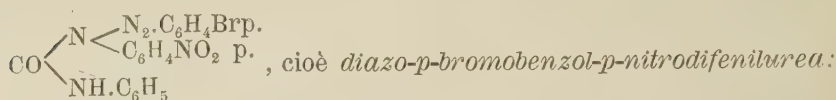
II. gr. 0,1399 diedero 21 cc. di azoto umido a 19° e 720 mm. di pressione:

	trovato		calcolato
	I	II	
N	15,96 %	16,33 %	15,91 %

Mentre le ultime nitrodiazouree davano cogli acidi quasi esclusivamente il cianatsdoppiamento, questa in discorso invece si comporta come quelle descritte in principio della memoria, cioè con acidi dà per la più gran parte il diazosdoppiamento; analogamente si comportano anche altre bromodiazouree.

Facendo lo sdoppiamento della diazourea che fonde a 129°, con acido solforico diluito, si osserva un leggero sviluppo di carbanile, mentre nel matraccio rimane una massa gialla che dopo filtrata e lavata sino a che non dà più la reazione del bromo, venne fatta cristallizzare dall'alcole diluito. Il corpo fonde a 202°, il che

dimostra essere *p*-nitrodifenilurea; sicchè la diazourea sarebbe



e per conseguenza il diazoammidocomposto era p. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. p. cioè *diazo-}p\text{-bromobenzol-}p\text{-nitroanilina}*.

11. *m*-Nitro-*p*-bromodiazooammidobenzina.

Venne ottenuta in modo analogo alla precedente. Fatta cristallizzare dalla benzina diede degli aghi gialli in aggruppamenti concentrici che fondevano a 155°. L'analisi di:

gr. 0,1502 diedero 24,5 cc. di azoto umido a 20° e 723 mm. di pressione:

gr. 0,1785 diede gr. 0,1056 di bromuro d'argento:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_4\text{O}_2$
N	17,72 %	17,45 %
Br	25,29 »	24,92 »

La corrispondente diazourea, ottenuta con carbanile in soluzione eterea a caldo, è formata da aghetti microscopici che fondono a 134°. Questo stesso corpo lo si può ottenere anche adoperando la benzina come solvente, invece dell'etere, il che già significa che è più stabile dei composti non bromurati delle nitrodiazooammidocombinazioni. Dall'analisi risultò la formola $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrN}_5\text{O}_3$:

gr. 0,1246 diedero 18,2 cc. di azoto umido a 18° e 721 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
N	15,98 %	15,91 %

Facendo lo sdoppiamento con acido solforico (più concentrato che non nei casi precedenti), si osserva pure un po' di sviluppo di *carbanile*. Nel matraccio restò una massa gialla priva di bromo, la quale venne cristallizzata con alcole diluito.

Dal punto di fusione 197° e dall'analisi risultò essere *m*-nitrodifenilurea:

gr. 0,1529 diedero 22,7 cc. azoto umido a 17,5° e 723 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$
N	15,98 %	15,91 %

Nel liquido filtrato da questo corpo, si trovò *m*-nitroanilina, poca bromoanilina ed anilina; quest'ultima derivante dalla scomposizione dell'isocianato di fenile in contatto dell'acido. Nel distillato eravi poca difenilurea e molto p-bromofenol.

Da questi risultati si può dedurre che la diazourea era: diazo-



Il corrispondente diazoammidocomposto avrebbe quindi la formula: $\text{p} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ m. e sarebbe: *diazo-p-bromobenzol-m-nitroanilina*.

12. m-Nitro-m-bromodiazoammidobenzina.

Questa combinazione venne preparata in modo analogo alla precedente, con cloruro di diazo-m-nitrobenzina e m-bromoanilina. Per purificarla, si sciolse in benzina e si reprecipitò con ligroina. Forma dei bei aghi gialli che fondono a 106°. L'analisi di:

gr. 0,1372 diede 22,4 cc. di azoto umido a 17,5° e 718 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_4\text{O}_3$
H	17,83 %	17,45 %

Siccome questo corpo è difficilmente solubile in etere, così, per ottenere la diazourea con isocianato di fenile, ho dovuto scaldare lungo tempo con un refrigerante a ricaduta. Si ottennero così degli aghetti bianchi che vennero purificati facendoli bollire con etere. Il punto di fusione era di 128° e dall'analisi risultò la formula $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{BrN}_5\text{O}_3$:

gr. 0,1494 diedero 22,3 cc. di azoto umido a 21° e 719 mm. di pressione:

	trovato	calcolato
H	16,04 %	15,91 %

Lo sdoppiamento si fece come per il corpo precedente, e si ottenne nel matraccio un corpo giallo, privo di bromo, che dal punto di fusione a 196° e dall'analisi, risultò essere *m-nitrodifenilurea*.

gr. 0,068 diedero 10 cc. di azoto umido e 20,5° e 720 mm. di pressione:

	trovato	calcolato come $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$
H	15,88 %	16,39 %

Per conseguenza la diazourea avea la formola $\text{CO} \begin{cases} \text{N} \begin{cases} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{cases} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$

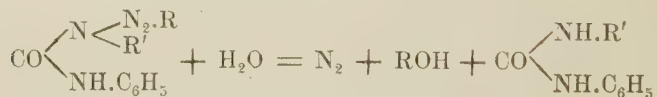
era cioè: *diazo-m-bromobenzol-m-nitrodifenilurea*. Il corrispondente diazoamidocomposto sarebbe diazo-m-bromobenzol-m-nitroanilina, cioè: $\text{m. C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

Non mi fu possibile ottenere una diazourea anche con *m-p-dinitrodiazoammidobenzina*, perchè essendo molto difficilmente solubile, non potei trovare un solvente *adatto* in cui potesse avvenire la reazione con isocianato di fenile.

RIASSUNTO

1. La proprietà dei diazoamidocomposti di reagire con carbonile venne da me confermata con 14 diazoamidocomposti: 2 simmetrici e 12 assimetrici. In tutti questi casi si formarono delle diazouree. Venne constatata una sola eccezione nel *m-p-dinitrodiazoammidobenzina*.

2. È assicurato che la scomposizione delle diazouree mediante acidi diluiti; ha sempre luogo in due sensi: una parte delle molecole soggiace al diazodoppiamento.



Un'altra parte di molecole subisce il cosiddetto cianatsdoppiamento:



cioè vien rigenerato il cianato di fenile ed il diazoamidocomposto. Quest'ultimo a contatto degli acidi, si scompone ulteriormente.

Le proporzioni in cui avvengono i due sdoppiamenti sono diverse a seconda delle diazouree. Mentre per la maggior parte delle

diazouree, il diazodoppiamento è la reazione principale, per le diazouree, invece, che derivano dalle nitrodiazoammidobenzina e dai nitrodiazoammidobenzoltoluene si ha quasi esclusivamente il cianatodoppiamento.

3. Se lo sdoppiamento mediante vapor d'acqua si eseguisce in modo che il carbanile che si sviluppa venga subito sottratto, allora non resta indietro che una sola urea bisostituita come prodotto di sdoppiamento, dalla di cui composizione si deduce la costituzione del diazoammidocomposto.

Quando la determinazione della costituzione mediante sdoppiamento con acidi non si può eseguire, come per le diazouree nitate in cui la reazione si effettua solo in senso del cianatodoppiamento, allora agli acidi si può sostituire la benzina a caldo.

4. Tutti i diazoammidocomposti misti danno con isocianato di fenile una diazourea omogenea, perciò spetta loro una ben determinata formola di costituzione, e quindi è da ritenersi come erronea l'idea di Laar ch'essi appartengono ai composti « tautomeri » dove un'atomo d'idrogeno oscilla fra due posizioni in equilibrio. Se sembrava avessero due formule in diverse ricerche ciò è dovuto alla influenza che ha l'acqua, gli acidi, e sostanze analoghe, causando trasformazioni molecolari, e quindi questi reagenti bisogna sempre escluderli a priori in tutte le ricerche coll' isocianato di fenile.

5. La distribuzione dei due radicali nel resto $-N_2.NH-$, per i diazoammidocomposti puramente aromatici, dipende dalla natura del gruppo costituente. Il gruppo imide sembra che si unisca sempre al radicale elettronegativo (1).

Così nei nitrodiazoammidocomposti monosustituiti, il resto nitrofenol, è sempre unito al gruppo imide, comunque sia il secondo radicale. Nei diazoammidobenzoli monobromici, il resto bromico è unito ad $-NH-$. Nei composti nitrobromici il radicale nitrico, più negativo, si trova con $-NH$, il radicale bromico con $-N_2-$. Il resto naftile che è più negativo del fenile o tolile si trova col gruppo imide tanto nel diazoammidobenzolnaftalina quanto nel diazoammidotoluolnaftalina. Nella diazoammidobromobenzolnaftalina invece si trova col gruppo diazotico. Il resto bromofenile è infatti più negativo del resto naftile.

Nel diazoammidobenzoltoluolo il radicale p-tolile è unito al gruppo imide; in questo caso però non è ben determinato se esso sia

(1) Allo stesso risultato è giunto anche A. Sarauw (Ber. deuts. Chem. Gesells. XV. 45).

più negativo del radicale fenile. Se si considera il calore di neutralizzazione delle basi quale carattere elettrochimico, allora secondo le ricerche di Thomsen (1) sul calore di neutralizzazione dell'anilina e della p-toluidina risulterebbe che il radicale fenile e tolile sono eguali. Secondo le ricerche di Luginin (2) anzi il resto fenile sarebbe un po' più negativo del tolile. In questi radicali molto analoghi sembra che influisca il peso molecolare.

Però dalle mie ricerche si può stabilire sicuramente la seguente serie di radicali, che dimostra la maggiore o minor tendenza degli stessi, nei diazoamidocomposti, di unirsi al gruppo imide :

p — e m-nitrofenol
p — bromfenol
p — naftol
p — toluolo
fenol

Se si ha un diazoamidocomposto misto in cui entrino due dei suddetti radicali, allora si può affermare con grande probabilità che quello che viene prima nella serie si unirà al gruppo imide, e quello che viene dopo al gruppo diazotico.

(1) Untersuchungen I. pag. 410.

(2) Jahresbericht 1887, 103.

